

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

公開特許公報

特 許 願

①特開昭 50-135016

③公開日 昭50.(1975) 10.25

②特願昭 49-43694

②出願日 昭49.(1974) 4.18

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

6656 43
6656 43

⑤日本分類

16 B61
16 B602.2

⑤Int.Cl²

C07H 13/02

昭和49年4月18日

特許庁長官 藤 英 雄 殿

発明の名称 プロパゲン
亜飽和脂肪酸エステルの製造法

発明者 東京都世田谷区深沢四丁目2番7号

岸 岩 雄 (13才 0 8/1) 6字加入
5字留保

発出願人 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
リョウ 株式会社
代表取締役 長 嶺 安 則

代理人 〒100
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱化成工業株式会社内
名 (60歳) 長 谷 川 一

送付書類の目録 (1) 請求書 1通 (2) 委任状 1通 (3) 願書副本 1通
方 式 特 許 願 書 (13才 0 8/1)

49-043694

明 細 書

発明の名称
亜飽和脂肪酸エステルの製造法

特許請求の範囲

アルカリ性触媒の存在下、蔗糖と脂肪酸エステルを反応させて蔗糖脂肪酸エステルを製造する方法において、反応系に予め蔗糖脂肪酸エステル又は蔗糖脂肪酸エステル含有物質を存在させて反応を行なうことを特徴とする蔗糖脂肪酸エステルの製造法。

発明の詳細な説明

本発明は蔗糖脂肪酸エステル（以下S.E.と略記する）の製造法に係るものである。更に詳しくは、アルカリの存在下に蔗糖と脂肪酸エステルとのエステル交換反応によりS.E.を製造するに際し、反応系に予めS.E.又はS.E.含有物質を存在させる方法に係るものである。

S.E.は可食性の分散剤、乳化剤、洗淨剤等として有用な非イオン性界面活性剤であり、従来その製造法として、蔗糖と脂肪酸エステルを適

当な溶媒に溶解して反応させる方法、脂肪酸石鹼の存在下に蔗糖と脂肪酸エステルを反応させるいわゆる無溶媒法、あるいは脂肪酸石鹼とプロピレングリコールを媒体とし、蔗糖と脂肪酸エステルを透明な均一系に溶融して反応を行ういわゆるマイクロエマルジョン化法等が知られている。

これらの方法はそれぞれに一面の利点を有するが、いずれも反応系に反応原料以外の物質を存在させねばならず、この点で種々の問題を生じている。例えば溶媒法は反応溶媒が比較的高価であり、且つ反応溶媒又はその分解生成物が製品S.E.中に残存し易いため、食品等の用途における厳格な規準からして製品管理への圧力に極めて多大のエネルギー消費を伴う。また、無溶媒法は多量の脂肪酸石鹼を使用する為、反応後にS.E.および未反応蔗糖を分離する上で多大の困難性がある。マイクロエマルジョン化法も脂肪酸石鹼を使用するので無溶媒法と同様の難点を有するが、この方法はさらにプロピレングリ

この方法によれば、反応中は一時的に高圧となるが、反応開始後は常圧に保たれた状態を維持することが出来る。

本発明者等はこれら従来法の難点を根本的に解決すべく反応系に反応原料以外の第3物質を存在させることのない、即ち完全無溶媒法とも称すべき方法を工業的に実現可能な水準にもたらしめる検討を行つた。

従来、かかる完全無溶媒法は例えば米国特許第3,553,977号にも開示されている通り、既に文献上既知の方法であるが、この方法では反応速度が著しく遅い為、少くとも100℃以上の高温で反応を行う必要があること、かかる高温下では原料態態が凝集、塊状になり、且つ反応液が黒褐色に着色することを避け得ず、従つて目的とするものの収率が著しく低く、その品質も製/字加品として満足し得ないものとなる。それ故、従来よりこの完全無溶媒法は実験室規模での生成の単なる試みとしてならともかく到底工業的な方法としては実用性のない方法と認識され

ていたものとなる。

本発明者等にかかる問題を克服すべく、この完全無溶媒法を何とか現実のものとするべく鋭意研究を重ねた結果、反応開始前に予め反応系にB又はBに含有物質を存在させることにより、上記欠点が完全に解消し、高収率且つ高品質のBが得られることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明方法に従つて反応を行なうことにより、反応速度が著しく増大し、反応液の着色、黒糖の凝集と言つたトラブルが完全に防止され、且つ驚くべきことには100℃以下の低温反応も可能となつた。

反応系に予め存在させるBの量及び形態は比較的広い範囲で選択できるが、その量は通常蔗糖と脂肪酸エステルと全仕込量に対して2~70重量%、より好ましくは3~40重量%の範囲から選択すれば良い。

Bの添加量が少ないと効果が小さく、又多過ぎても効果が頭打ちになるので無意味である。Bの添加形態は通常B単独で使用するか或

- 3 -

- 4 -

はBを含む物質、例えば反応終了後のBを何らかの理由を以てすることなく、そのままの状態で使用することもできる。工業的規模での製造には後者が有利である。

出発原料としての脂肪酸エステルの種類は特に制限はないが、通常脂肪部分の炭素数が2~22個、好ましくは4~22個の脂肪酸のメチル、エチル、プロピル又はブチルエステル、若しくはこれらの混合物が用いられる。具体的には、酢酸、酪酸、酪酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸等のエステル類を挙げることができる。

特に好ましくは高級脂肪酸の低級アルコールエステルが使用される。触媒としてのアルカリは水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム等の如きアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、或はナトリウムメトキサイド、ナトリウムエトキサイド、カリウムメトキサイドのよ

うなアルカリ金属のアルコキサイド等が好んで用いられるが、特に制限はない。

反応温度は特に制限はないが、通常40~170℃の範囲が採用され、特に80~150℃の範囲が好適である。反応温度が低過ぎると反応速度が小さくなり、又多過ぎると黒糖及びBの分解、着色等を併発するので好ましくない。

反応は通常減圧又は常圧下で行なわれるが、何れの場合においても、反応で副生する低級アルコールの沸点より高い温度に保持して、該アルコールを反応系外に留去しながら行なうのが好ましい。即ち、副生する低級アルコールの沸点より低い反応温度では該アルコールが反応系内に滞留し、これがため反応速度が低下する原因となる。かかる欠点を改善するためには反応系にB₂、CO₂の如き不活性ガスを通入しながら反応を行なう方法が有効である。

反応方式はバッチ法でも好結果をもたらすが蔗糖脂肪酸エステル及び触媒を同時に連続的に

- 5 -

- 6 -

に、反応生成物の抽出に必要となる溶媒の量を減らすことができる。また、反応生成物の抽出に必要となる溶媒の量を減らすことができる。また、反応生成物の抽出に必要となる溶媒の量を減らすことができる。

以上を要する、本発明では反応の開始に先立って反応系にS Eを存在せしめることが重要である。これによって反応を極めて円滑に進行させることができる。また、上記存在せしめたS Eは目的の生成物と同一物質であるために反応系に目的の原料系と生成系および触媒物質からなる反応系を極めて単純な系であり、反応生成物の抽出、分離に要する負荷が大幅に軽減される。

なお、本発明においてかかる反応系の単純化による利益が損われない限り、少量の他の物質存在は場合により許容される。

以上、詳記した如く、本発明方法によれば、油や脂肪酸等類等の製品から分離する必要のある副物質を使用しない、謂わば完全無触媒を反応の円滑な進行を伴いつつ工業的に実施

- 7 -

実施例1
反応原料が、炭酸カリが4.4g、ステアリン酸メチル29.9g、炭酸カリ4.5gおよびS E 1.7g (大日本製糖株式会社製；モノステアレートおよびモノパルミテート50重量多とジおよびトリステアレートならびにジおよびトリパルミテート50重量多を含有。)を仕込み、反応原料中に予じめS Eを存在させた状態とし、次いで内容物を油浴中で140℃、20ml H₂Oの条件下に1時間反応させたところ炭褐色の反応生成物51.0gを得た。この反応生成物にメチルイソブチルケトン500gを加え、80℃で30分間攪拌した後、主として未反応炭酸からなる固体を過濾分離したところ、この固体中

に炭酸カリ

を添加せず、反応時間を3時間にした以外は全て実施例1と同様に処理したところ、反応液が黒褐色に変色し、且つ凝集して塊状になり、攪拌が困難になる等反応が著しく阻害された。結果として結局、炭褐色の反応物65.8gを得た。反応物中の未反応炭酸、ステアリン酸メチルは夫々27.7g、17.2gであり、S Eの生成量は19.5gにとどまつた。炭酸とステアリン酸メチルの反応率は夫々26.5%、34.7%であつた。

なお、同様の条件で反応時間が1.5時間の場合にはS Eは全く生成しなかつた。

- 9 -

炭酸カリを添加せず、反応時間を3時間にした以外は全て実施例1と同様に反応を行なつた結果炭酸及びステアリン酸メチルの反応率は何れも0.2%以下であり、S Eの生成は認められなかつた。

実施例1

攪拌器および温度計を備えた200mlの反応フラスコに蔗糖34.2g、ステアリン酸メチル29.9g、炭酸カリ4.5gおよびS E 1.7g (大日本製糖株式会社製；モノステアレートおよびモノパルミテート50重量多とジおよびトリステアレートならびにジおよびトリパルミテート50重量多を含有。)を仕込み、反応原料中に予じめS Eを存在させた状態とし、次いで内容物を油浴中で140℃、20ml H₂Oの条件下に1時間反応させたところ炭褐色の反応生成物51.0gを得た。この反応生成物にメチルイソブチルケトン500gを加え、80℃で30分間攪拌した後、主として未反応炭酸からなる固体を過濾分離したところ、この固体中

- 8 -

実施例2

反応条件を100℃、3時間に変更した以外は実施例1と全く同様の処理を行つたところ反応生成物中に未反応炭酸24.9g、未反応ステアリン酸メチル18.0gおよびS E 35.2gが含まれていた。炭酸およびステアリン酸メチルの反応率はそれぞれ27.2%、19.9%であつた。

なお、メチルイソブチルケトンへの非溶解物として得られた副取炭酸と炭酸カリの混合物に炭酸、ステアリン酸メチルおよびS Eを所定量加えて上と同様に反応を行つたところ、全く同様の反応成績が得られた。

比較例2

S Eを添加せず、反応時間を3時間にした以外は全て実施例2と同様に反応を行なつた結果炭酸及びステアリン酸メチルの反応率は何れも0.2%以下であり、S Eの生成は認められなかつた。

実施例3

- 10 -

炭酸カリ 1.4 g、ステアリン酸メチル 29.9 g、ラウリン酸メチル 34.2 g、無糖 34.2 g を用いて、120℃、2.0 mmHg の条件で 3 時間反応を行ない、黄色の反応物 78.7 g を得た。反応物中の主要な遊離、オレイン酸メチル及びステアリン酸メチルの反応率は夫々 37.5% と 59.7% であつた。

比較例 J

SE を添加せず、圧力を 1.0 mmHg、反応時間 35 時間とした以外は全て実施例 J と同様にして反応を行なつた結果、無糖とオレイン酸メチルの反応率は何れも 0.3% 以下であり、SE の生成は認められなかつた。

実施例 K

実施例 J と同様にして無糖 34.2 g、ラウリン酸メチル 29.9 g、炭酸カリ 1.4 g 及び SE (S-1170) 16.0 g を用いて、120℃、2.0 mmHg の条件で 3 時間反応を行ない、黄色

無糖、ラウリン酸メチル 34.2 g、ステアリン酸メチル 29.9 g、炭酸カリ 1.4 g、SE (S-1170) 16.0 g を用いて、120℃、2.0 mmHg の条件で 3 時間反応を行ない、黄色の反応物 78.7 g を得た。反応物中の主要な遊離、オレイン酸メチル及びステアリン酸メチルの反応率は夫々 37.5% と 59.7% であつた。

比較例 K

SE を添加しない以外は全て実施例 K と同様にして反応を行なつた結果、無糖及びラウリン酸メチルの反応率は何れも 0.3% 以下であり、SE の生成は認められなかつた。

実施例 5 ~ 11

実施例 J と同様にして、反応温度、圧力、触媒の種類、SE の種類及び添加量等を変化させて反応を実施した結果を次表に示す。

例	仕 込 組 成 (g)				反 応 条 件			反 応 物				反 応 率 (%)	
	無 糖	ステアリン酸メチル	触 媒	(FE) SE	温度 (℃)	圧 力 (mmHg)	時 間 (時間)	収 量 (g)	組 成 (%)			無 糖	ステアリン酸メチル
									無 糖	ステアリン酸メチル	SE		
5	34.2	29.9	K ₂ CO ₃ 4.5	S-1170 8.0	120	20	3	74.3	32.5	18.9	32.1	34.2	50.2
6	"	"	"	S-1170 32.0	80	5	10	96.9	19.6	6.7	66.1	42.7	77.7
7	"	"	K ₂ CO ₃ 1.4	P-1570 16.0	120	100	3	80.0	25.4	15.5	34.5	25.8	38.1
8	"	"	"	S-370 16.0	"	20	"	78.5	17.2	6.7	53.0	49.8	77.8
9	29.1	28.0	K ₂ CO ₃ 1.0	反応物注 2) 23.4	"	"	"	79.0	20.0	9.0	48.4	41.5	70.0
10	34.2	29.9	NaOH 0.8	P-1570 16.0	"	"	"	78.0	17.4	6.7	52.8	48.9	77.6
11	"	"	C ₂ H ₅ OK 1.7	S-370 16.0	"	"	"	78.1	16.9	6.5	53.5	50.5	78.2

3字削除
4字削除
5字削除

6 前記以外の代理人 ~~横倉 康男~~

4字削除
5字削除

(1) 代理人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱化成工業株式会社内

氏 名 (7060) 横倉 康男

~~横倉 康男~~

~~横倉 康男~~

~~横倉 康男~~

8字打通
8字削除

	ジ、トリハルミテート、モノ ステアレート	ジ、トリハルミテート及 びステアレート
1170	10 %	70 %
1170	50 %	50 %
1570	70 %	30 %

4) 主要製造反応物

組 成

炭 酸 3.1 g

ステアリン酸メチル 1.9 g

水 0.4 g

合計 16.0 g

出 発 人 三菱化成工業株式会社

代 理 人 弁護士 長谷川 一

ほか1名